

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **03072512 A**(43) Date of publication of application: **27.03.91**

(51) Int. Cl. **C08F297/04**
C08F287/00
C08L 53/02
C08L101/00

(21) Application number: **01236846**(22) Date of filing: **14.09.89**(30) Priority: **19.05.89 JP 01124430**(71) Applicant: **JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD**(72) Inventor: **HASHIGUCHI ETSUJI**
GOSHIMA KUNIO
SHIBATA TORU
TERAMOTO TOSHIO
MOTAI MASAOKI

(54) **HYDROGENATED DIENE COPOLYMER,
MODIFIED HYDROGENATED DIENE
COPOLYMER AND COMPOSITION CONTAINING
THE SAME**

(57) Abstract:

PURPOSE: To improve the processability, weathering resistance, impact resistance, coatability, adhesive properties, and flexibility by hydrogenating a specific block copolymer.

CONSTITUTION: A hydrogenated diene copolymer which has a number-average mol.wt. of 50000-600000 and in which 80% or higher of double bonds contained in the conjugated diene parts are saturated is obtained by hydrogenating a block copolymer selected from among (A)-(B) block copolymer consisting of a vinyl arom. compd. polymer block (A) and a conjugated diene polymer block or random copolymer block of a vinyl arom. compd. with a conjugated diene (B); (A)-(B)-(C) block copolymer containing a tapered block (C) which comprises the vinyl arom. compd. and the conjugated diene and in which the vinyl arom. compd. gradually increases; and (A)-(B)-(A) block copolymer. In the block

copolymer, the wt. ratio of the vinyl arom. compd. to the conjugated diene is (5:95)-(60:40), the content of the vinyl arom. compd. in block A and block C is 3-50wt.% based on the total monomers, and the content of the vinyl arom. compd. in block A is 3wt.% or higher and higher than 60% of the vinyl content in the conjugated diene parts of block B.

COPYRIGHT: (C)1991,JPO&Japio

⑫ 公開特許公報(A)

平3-72512

⑤ Int.Cl.³C 08 F 297/04
287/00
C 08 L 53/02

識別記号

MRE
MQX
LLX

庁内整理番号

7142-4J
7142-4J
7142-4J※

④ 公開 平成3年(1991)3月27日

審査請求 未請求 請求項の数 6 (全21頁)

⑥ 発明の名称 水添ジェン系共重合体、変性水添ジェン系共重合体およびその組成物

② 特 願 平1-236846

② 出 願 平1(1989)9月14日

優先権主張 ② 平1(1989)5月19日 ③ 日本(JP) ③ 特願 平1-124430

⑦ 発 明 者 橋 口 悦 治 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社
内⑦ 発 明 者 伍 嶋 邦 夫 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社
内

⑦ 出 願 人 日本合成ゴム株式会社 東京都中央区築地2丁目11番24号

⑦ 代 理 人 弁理士 白井 重隆
最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

水添ジェン系共重合体、変性水添ジェン系共重合体およびその組成物

2. 特許請求の範囲

(1) ビニル芳香族化合物重合体ブロック(A)と共役ジェン重合体もしくはビニル芳香族化合物と共役ジェンとのランダム共重合体ブロック(B)とからなる(A)-(B)ブロック共重合体、またはさらに必要に応じてビニル芳香族化合物と共役ジェンのうちビニル芳香族化合物が漸増するテーパーブロック(C)とからなる(A)-(B)-(C)ブロック共重合体、もしくはビニル芳香族重合体ブロック(A)からなる(A)-(B)-(A)ブロック共重合体であって、

① ビニル芳香族化合物/共役ジェンの割合が重量比で5~60/95~40、

② (A)成分および必要に応じて構成される(C)成分中のビニル芳香族化合物の結合含量が全モノマーの3~50重量%、かつ(A)成分中のビニ

ル芳香族化合物の結合含量が少なくとも3重量%、
③ (B)成分中の共役ジェン部分のビニル結合含量が60%を超える、

ブロック共重合体を水素添加し、共役ジェン部分の二重結合の少なくとも80%が飽和されており、数平均分子量が5万~60万である水添ジェン系共重合体。

(2) 一般式 $((A)-(B))_n-X$ 、

$((A)-(B)-(C))_n-X$ 、または

$((A)-(B)-(A))_n-X$

(式中、(A)、(B)、(C)は請求項1に同じ、nは2~4の整数、Xはカップリング剤残基を示す)で表されるブロック共重合体を水素添加してなる請求項1記載の水添ジェン系共重合体。

(3) 請求項1および/または2記載の水添ジェン系共重合体100重量部を、酸無水物基、カルボキシ基、ヒドロキシ基、アミノ基およびエポキシ基の群から選ばれた少なくとも1種の官能基を有する不飽和化合物0.01~20重量部でグラフト重合された変性水添ジェン系共重合体。

(4)請求項1記載の水添ジエン系共重合体、請求項2記載の水添ジエン系共重合体および請求項3記載の変性水添ジエン系共重合体の群から選ばれた少なくとも1種の(変性)水添ジエン系共重合体(I)1~99重量%と、非極性樹脂(II)および/または極性樹脂(III)99~1重量%とを含有する水添ジエン系共重合体組成物。

(5)請求項1記載の水添ジエン系共重合体、請求項2記載の水添ジエン系共重合体および請求項3記載の変性水添ジエン系共重合体の群から選ばれた少なくとも1種の(変性)水添ジエン系共重合体(I)ならび極性樹脂(III)とからなる水添ジエン系共重合体組成物において、(I)成分および(III)成分100重量部に対し、相溶化剤0.01~400重量部を配合してなる請求項4記載の水添ジエン系共重合体組成物。

(6)請求項3記載の変性水添ジエン系共重合体と極性樹脂(III)とを含有した請求項4記載の水添ジエン系共重合体組成物。

3. 発明の詳細な説明

用途などに多く使われている。

また、その他の水添ポリマーとしては、例えば特公昭63-14721号公報、特公昭48-30151号公報などにおいて提案されている。

さらに、熱安定性、耐候性に優れているポリマーとしては、エチレン- α -オレフィン共重合体などが知られている。

しかしながら、これらのポリマーを、非極性樹脂あるいは極性樹脂にブレンドした場合、耐衝撃性、成形性のバランスの良い組成物を得るには不十分である。

(発明が解決しようとする課題)

本発明は、前記従来の技術的課題を背景になされたもので、ベレット製品とした場合ベレット化が容易で、ベレットの耐ブロッキング性が改良され、かつ耐熱性、耐候性、耐オゾン性に優れ、さらに他の樹脂の改質剤として低温耐衝撃性、耐候性、塗装性、柔軟性、耐オゾン性などの特性を改良することが可能な水添ジエン系共重合体、変性水添ジエン系共重合体を提供すること、および該

(産業上の利用分野)

本発明は、水素化された特殊なブロック共重合体であり、単独でベレット化可能な優れた加工性を有し、さらに耐候性、耐衝撃性、塗装性に優れたゴム用途に、さらに複合系における耐衝撃性、塗装性、接着性、柔軟性の改質に好適な水添ジエン系共重合体、変性水添ジエン系共重合体およびその組成物に関する。

(従来の技術)

重合体中に不飽和二重結合を有するジエン系共重合体は、熱安定性、耐候性および耐オゾン性が劣るため、これを改良する手段として、不飽和二重結合を水素添加(以下「水添」という)する方法が知られており、その方法として、例えば特公昭43-19960号公報、特公昭45-39275号公報、特公昭48-3555号公報、特開昭56-62805号公報、特開昭59-133203号公報などが挙げられる。これらの方法で得られる水添ポリマーは、期待とおりの耐熱性、耐候性および耐オゾン性を示すため、樹脂の改質

特性の改良された非極性樹脂および/または極性樹脂との組成物を提供することにある。

(課題を解決するための手段)

本発明は、ビニル芳香族化合物重合体ブロック(A)(以下「ブロック(A)」という)と共役ジエン重合体もしくはビニル芳香族化合物と共役ジエンとのランダム共重合体ブロック(B)(以下「ブロック(B)」という)とからなる(A)-(B)ブロック共重合体、またはさらに必要に応じてビニル芳香族化合物と共役ジエンのうちビニル芳香族化合物が漸増するテーパブロック(C)(以下「テーパブロック(C)」という)とからなる(A)-(B)-(C)ブロック共重合体、もしくはビニル芳香族重合体ブロック(A)からなる(A)-(B)-(A)ブロック共重合体であって、

①ビニル芳香族化合物/共役ジエンの割合が重量比で5~60/95~40、

②(A)成分および必要に応じて成される(C)成分中のビニル芳香族化合物の結合含量が全モノ

マーの3～50重量%、かつ(A)成分中のビニル芳香族化合物の結合含量が少なくとも3重量%、
③(B)成分中の共役ジエン部分のビニル結合含量が60%を超える、

ブロック共重合体(以下「ブロック共重合体」という)を水素添加し、共役ジエン部分の二重結合の少なくとも80%が飽和されており、数平均分子量が5万～60万である水添ジエン系共重合体を提供するものである。

また、本発明は、前記水添ジエン系共重合体100重量部を、酸無水物基、カルボキシル基、ヒドロキシル基、アミノ基およびエポキシ基の群から選ばれた少なくとも1種の官能基を有する不飽和化合物0.01～20重量部でグラフト重合された変性水添ジエン系共重合体を提供するものである。

さらに、本発明は、前記水添ジエン系共重合体および/または変性水添ジエン系共重合体(以下、これらを総称して「(変性)水添ジエン系共重合体」という)(I)1～99重量%と、非極性樹

脂(II)および/または極性樹脂(III)99～1重量%とを含有する水添ジエン系共重合体組成物を提供するものである。

本発明の水添ジエン系共重合体に用いられるビニル芳香族化合物としては、スチレン、*l*-ブチルスチレン、 α -メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、ジビニルベンゼン、1,1-ジフェニルスチレン、N,N-ジエチル-*p*-アミノエチルスチレン、N,N-ジエチル-*p*-アミノエチルスチレン、ビニルピリジンなどが挙げられ、特にスチレン、 α -メチルスチレンが好ましい。

また、共役ジエンとしては、1,3-ブタジエン、イソプレン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、2-メチル-1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエン、4,5-ジエチル-1,3-オクタジエン、3-ブチル-1,3-オクタジエン、クロロプレンなどが挙げられるが、工業的に利用でき、また物性の優れた水添ジエン系共重合体を得るには、1,3-ブタジエン、イソプレン、1,3-ペンタジ

エンが好ましく、より好ましくは1,3-ブタジエンである。

本発明の水添ジエン系共重合体は、ビニル芳香族化合物重合体ブロック(A)と、共役ジエン重合体もしくはビニル芳香族化合物と共役ジエンとのランダム共重合体ブロック(B)とからなる

(A)-(B)ブロック共重合体、またはさらに必要に応じてビニル芳香族化合物と共役ジエンのうちビニル芳香族化合物が漸増するテーパブロック(C)とからなる(A)-(B)-(C)ブロック共重合体、もしくはビニル芳香族重合体ブロック(A)からなる(A)-(B)-(A)ブロック共重合体からなるが、まず全モノマー中のビニル芳香族化合物/共役ジエンの割合が重量比で5～60/95～40、好ましくは7～40/93～60であることが必要である。

ビニル芳香族化合物の含有量が5重量%未満では、最終的に得られる水添ジエン系共重合体と他の樹脂をブレンドした場合の改質効果が不充分であり、例えばポリプロピレンとブレンドした場合、

耐衝撃性と剛性のバランスが不十分になるなどの問題がある。一方、ビニル芳香族化合物の含有量が60重量%を超える場合、樹脂状となり、他の樹脂とブレンドした場合、耐衝撃性改良効果、特に低温耐衝撃性が不足する。

また、ビニル芳香族化合物重合体ブロック(A)と必要に応じて構成されるテーパブロック(C)中のビニル芳香族化合物の結合含量は全モノマーの3～50重量%、好ましくは5～40重量%、さらに好ましくは5～25重量%、かつ(A)成分中のビニル芳香族化合物の結合含量は少なくとも3重量%、好ましくは3～20重量%である。

(A)成分あるいは(A)成分と(C)成分のビニル芳香族化合物の結合含量が、全モノマーの3重量%未満では、得られる水添ジエン系共重合体をベレット化した場合、ブロッキングし易くなるほか、他の樹脂とブレンドした場合、成形外観に劣るものとなり、一方(A)成分あるいは(A)成分と(C)成分のビニル芳香族化合物の結合含量が50重量%を超えると樹脂状となり、他の樹

脂とブレンドした場合、耐衝撃性改良効果が不足し、特に低温耐衝撃性が不足する。

さらに、共役ジエン重合体もしくはビニル芳香族化合物と共役ジエンとのランダム共重合体ブロック(B)中の共役ジエン部分のビニル結合含量は60%を超える量、好ましくは70%以上、さらに好ましくは80%以上である。

このビニル結合含量が60%以下では、樹脂に対する柔軟改良性効果が低下する。

なお、ここでいうビニル結合とは、共役ジエン化合物が1, 2-もしくは3, 4-結合位の二重結合で重合したモノマーユニットを示す。

さらに、本発明の水添ジエン系共重合体は、ブロック(B)の共役ジエン部分の二重結合の少なくとも80%、好ましくは90%以上、さらに好ましくは95~100%が水添されて飽和されていることが必要であり、80%未満では耐熱性、耐候性、耐オゾン性に劣るものとなる。

さらに、本発明の水添ジエン系共重合体は、ポリスチレン換算数平均分子量が5万~60万、好

ましくは8万~50万であり、この範囲を外れると他の樹脂とブレンドした組成物において、十分な改質効果が得られない。例えば、数平均分子量が5万未満では、得られる組成物の耐衝撃性が低下し、一方60万を超えると、流動性、加工性が低下し表面外観の低下などを招来することになる。

なお、本発明の水添ジエン系共重合体は、230℃、12.5kgの荷重で測定したメルトフローレートが好ましくは0.1g/10分以上、さらに好ましくは0.5g/10分以上であり、0.1g/10分未満ではペレット化が困難となる。

本発明の水添ジエン系共重合体は、ブロック(A)、ブロック(B)、さらに必要に応じてテーパーブロック(C)もしくはブロック(A)を、有機溶媒中で有機アルカリ金属化合物を開始剤としてリビングアニオン重合し、ブロック共重合体を得たのち、さらにこのブロック共重合体に水素添加を行って得られる。

前記有機溶媒としては、ペンタン、ヘキサン、

ヘプタン、オクタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、ベンゼン、キシレンなどの炭化水素溶媒が用いられる。

重合開始剤である有機アルカリ金属化合物としては、有機リチウム化合物が好ましい。

この有機リチウム化合物としては、有機モノリチウム化合物、有機ジリチウム化合物、有機ポリリチウム化合物が用いられる。これらの具体例としては、エチルリチウム、n-プロピルリチウム、イソプロピルリチウム、n-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウム、t-ブチルリチウム、ヘキサメチレンジリチウム、ブタジエニルリチウム、イソプレニルジリチウムなどが挙げられ、単量体100重量部当たり0.02~0.2重量部の量で用いられる。

また、この際、ミクロ構造、すなわち共役ジエン部分のビニル結合含量の調節剤としてルイス塩基、例えばエーテル、アミンなど、具体的にはジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、プロピルエーテル、ブチルエーテル、高級エーテル、また

エチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテルなどのポリエチレングリコールのエーテル誘導体、アミンとしてはテトラメチルエチレンジアミン、ピリジン、トリブチルアミンなどの第3級アミンなどが挙げられ、前記有機溶媒とともに用いられる。

さらに、重合反応は、通常、-30℃~150℃で実施される。

また、重合は、一定温度にコントロールして実施しても、また熱除去をしないで上昇温度下にて実施してもよい。

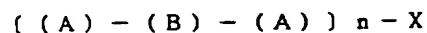
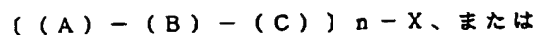
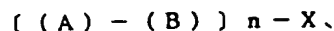
ブロック共重合体にする方法は、いかなる方法でもよいが、一般に前記有機溶媒中で、前記アルカリ金属化合物などの重合開始剤を用いて、まずブロック(A)またはブロック(B)を重合し、続いてブロック(B)またはブロック(A)を重合する。ブロック(A)あるいはブロック(B)のどちらを先に重合するかは限定されない。

また、ブロック(A)とブロック(B)との境界は、必ずしも明瞭に区別される必要はない。

また、(A) - (B) - (C)ブロック共重合体、あるいは(A) - (B) - (A)ブロック共重合体を得るには、有機溶媒中で有機リチウム開始剤を用いて芳香族ビニル化合物を添加してブロック(A)を重合し、次に共役ジエンもしくは共役ジエンと芳香族ビニル化合物とを添加してブロック(B)を作り、さらに共役ジエンと芳香族ビニル化合物あるいは芳香族ビニル化合物を添加することによりテーパーブロック(C)またはブロック(A)を重合すればよい。この場合、まずテーパーブロック(C)、あるいはブロック(A)を最初に重合し、次いでブロック(B)、さらにブロック(A)を重合する方法でもよい。

このようにして得られる(A) - (B)ブロック共重合体、(A) - (B) - (C)ブロック共重合体、あるいは(A) - (B) - (A)ブロック共重合体は、カップリング剤を添加することにより下記一般式で表されるような、重合体分子鎖

が延長または分岐されたブロック共重合体であってもよい。



(式中、(A)、(B)、(C)は前記に同じ、 n は2~4の整数、 X はカップリング剤残基を示す。)

この際のカップリング剤としては、例えばアジピン酸ジエチル、ジビニルベンゼン、テトラクロロケイ素、ブチルトリクロロケイ素、テトラクロロスズ、ブチルトリクロロスズ、ジメチルクロロケイ素、テトラクロロゲルマニウム、1, 2-ジブロムエタン、1, 4-クロロメチルベンゼン、ビス(トリクロロシリル)エタン、エポキシ化アマニ油、トリレンジイソシアネート、1, 2, 4-ベンゼントリイソシアネートなどが挙げられる。

このブロック共重合体中のビニル芳香族化合物の結合含量は、各段階における重合時のモノマーの供給量で調節され、共役ジエンのビニル結合含

量は、前記マイクロ調整剤の成分を変量することにより調節される。さらに、数平均分子量、メルトフローレートは、重合開始剤、例えば n -ブチルリチウムの添加量で調節される。

本発明の水添ジエン系共重合体は、このようにして得られるブロック共重合体を、不活性溶媒中に溶解し、20~150℃、1~100 kg/cm²の加圧水素下で水素化触媒の存在下で行われる。

水素化に使用される不活性溶媒としては、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼンなどの炭化水素溶媒、またはメチルエチルケトン、酢酸エチル、エチルエーテル、テトラヒドロフランなどの極性溶媒が挙げられる。

また、水素化触媒としては、ジシクロペンタジエニルチタンハライド、有機カルボン酸ニッケル、有機カルボン酸ニッケルと周期律表第I~Ⅲ族の有機金属化合物からなる水素化触媒、カーボン、シリカ、ケイソウ土などで担持されたニッケル、白金、パラジウム、ルテニウム、レニウム、ロジ

ウム金属触媒やコバルト、ニッケル、ロジウム、ルテニウム錯体、あるいはリチウムアルミニウムハイドライド、 p -トルエンスルホニルヒドライド、さらにはZr-Ti-Fe-V-Cr合金、Zr-Ti-Nb-Fe-V-Cr合金、LaNi、合金などの水素貯蔵合金などが挙げられる。

本発明の水添ジエン系共重合体のブロック(B)の共役ジエン部分の二重結合の水添率は、水素化触媒、水素化化合物の添加量、または水素添加反応時における水素圧力、反応時間を変えることにより調節される。

水素化されたブロック共重合体溶液からは、触媒の残渣を除去し、フェノール系またはアミン系の老化防止剤を添加し、重合体溶液から水添ジエン系共重合体を容易に単離することができる。

水添ジエン系共重合体の単離は、例えば共重合体溶液に、アセトンまたはアルコールなどを加えて沈殿させる方法、重合体溶液を熱湯中に攪拌下、投入し溶媒を蒸留除去する方法などで行うことが

できる。

次に、本発明の変性水添ジエン系共重合体は、前記の水添ジエン系共重合体に官能基を導入したものである。

この水添ジエン系共重合体に官能基を導入するための不飽和化合物としては、酸無水物基、カルボキシル基、ヒドロキシル基、アミノ基およびエポキシ基の群から選ばれた少なくとも1種の官能基を有する化合物が挙げられる。

具体的には、酸無水物基またはカルボキシル基を有する不飽和化合物としては、アクリル酸、メタクリル酸、エタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、無水イタコン酸、ハイミック酸、無水ハイミック酸などの α 、 β -不飽和カルボン酸またはその無水物が挙げられる。

ヒドロキシル基を有する不飽和化合物としては、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートなどが挙げられる。

水添ジエン系共重合体への各種官能基を有する不飽和化合物の付加反応については、特公昭39-6384号公報に記載されている方法を利用することができる。すなわち、オレフィン系ゴムの代わりに、本発明の水添ジエン系共重合体を用い、各種官能基含有不飽和化合物を固相状態で混合・加熱することにより反応させることができる。

混合・加熱方法は、密閉型混練り機による方法でも、押し出し機などにより連続的に加熱反応させる方法のいずれでもよい。この際、反応を促進させるために、過酸化物を併用することもでき、また必要に応じて安定剤を用いることもできる。

以上の本発明の(変性)水添ジエン系共重合体(水添ジエン系共重合体および/または変性水添ジエン系共重合体)には、慣用の補助添加成分、例えば酸化防止剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、滑剤、着色剤、難燃剤などを添加することができる。

本発明の(変性)水添ジエン系共重合体は、単独または各種の樹脂改質剤として用いられ、自動車部品、電気・電子部品用、そのほかフィルム、

アミノ基を有する不飽和化合物としては、ジエチルアミノメチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ビニルピリジンなどが挙げられる。

エポキシ基を有する不飽和化合物としては、グリシジル(メタ)アクリレート、アリルグリシジルーエーテル、ビニルグリシジルーエーテルなどが挙げられる。

これらのうち、水添ジエン系共重合体への付加反応操作の行い易さから、酸無水物基またはカルボキシル基を含有する不飽和化合物が好ましく、なかでも酸無水物基を含有する不飽和化合物が特に好ましい。

これらの不飽和化合物の水添ジエン系共重合体への添加量は、該共重合体100重量部あたり、0.01~20重量部、好ましくは0.2~5重量部であり、0.01重量部未満では官能基導入による耐衝撃性、耐薬品性、塗装性改良効果が充分でなく、一方20重量部を超えると電気特性、耐湿性などの特性の低下を招く。

シート製品などに有用である。

次に、本発明の(変性)水添ジエン系共重合体は、該(変性)水添ジエン系共重合体(I)単独で使用するができるが、非極性樹脂(II)および/または極性樹脂(III)、あるいは必要に応じてさらに他の共重合体ゴムとブレンドして用いることができる。

(変性)水添ジエン系共重合体(I)とブレンドされる樹脂の比率は、1~99重量%、好ましくは3~90重量%であり、使用目的により最適混合比率が異なる。

しかしながら、本発明の(変性)水添ジエン系共重合体(I)による改質効果は、1重量%未満の添加では発現できない。

ここで、本発明に使用される非極性樹脂(II)としては、ポリエチレン、高分子量ポリエチレン、高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、LLDPE(直鎖状低密度ポリエチレン)、ポリブテン、ポリイソブチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、HIPS(ハイイ

ンバクトポリスチレン)、ポリメチルスチレン、ポリメチレンなどが挙げられる。好ましい非極性樹脂(Ⅱ)は、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリスチレンである。

本発明の(変性)水添共役ジエン系重合体(Ⅰ)と非極性樹脂(Ⅱ)のブレンド比率は、1~99重量%/99~1重量%であるが、(Ⅰ)成分を添加することによる(Ⅱ)成分の改質効果を十分に発揮するには、(Ⅰ)成分のブレンド比率は3~90重量%、さらに好ましくは5~70重量%である。

(Ⅰ)成分のブレンド比率が低いと充分な改質効果が得られ難く、(Ⅰ)成分のブレンド比率が高すぎると(Ⅱ)成分本来の性能を損ない易い。

非極性樹脂(Ⅱ)とブレンドする(変性)水添ジエン系共重合体としては、変性されていない水添ジエン系共重合体が好ましく、この水添ジエン系共重合体を用いると、非極性樹脂(Ⅱ)との相溶性がよく、耐衝撃性、加工性、外観性、印刷性、塗装性などの改良において従来用いられてきたエ

硬度などの要求からは、鉱油、低分子量ポリマー、過酸化物分解型ポリマーなどがさらに加えられるが、従来のエチレン-プロピレン-ポリエンゴムを用いた場合に比べ、流動性、機械的強度、成形外観に優れた組成物を得ることができる。

前記水添ジエン系共重合体と非極性樹脂(Ⅱ)の組成物において、前者の成分の一部または全部を変性水添ジエン系共重合体に置き換えると、機械的強度は若干低下するが、反面、塗装性、耐薬品性の一段と優れたものが得られる。

本発明の(変性)水添ジエン系共重合体のなかで、特に水添前のブロッキング共重合体の一般式が $\{(A)-(B)-(A))_n$ 、 $\{(A)-(B))_n-X$ 、 $\{(A)-(B)-(A))_nX$ (式中、(A)、(B)、(C)は前記に同じ、 n は1~4の整数、 X はカップリング剤残基を示す)で表されるものから選ばれた少なくとも1種の(変性)水添ジエン系共重合体40~90重量%、好ましくは50~80重量%、さらに好ましくは60~80重量%、およびポリオレフィン系

チレン-プロピレン(ポリエン)ゴムなどに比べ、物性バランス水準の高い組成物を得ることができる。

例えば、自動車のバンパー、インパネ材として多く用いられているポリプロピレン樹脂改質において、主に(Ⅰ)成分/(Ⅱ)成分の比率は、通常、15~60/85~40(重量比)で用いられることが多いが、剛性と耐衝撃性バランス水準は、従来のエチレン-プロピレンゴムに比べて一段と高くなる。

一方、フィルム、シートに応用するに際し、多くの場合、(Ⅰ)成分/(Ⅱ)成分の重量比は、3~50/97~50で用いられることが多いが、ヒートシール強度、耐衝撃性に優れる。

また、自動車内装材、バンパーなどにポリプロピレン樹脂とエチレン-プロピレン-ポリエンゴムを基本とし、過酸化物などで部分架橋を行った熱可塑性エラストマーの分野にも好適である。

この場合、(Ⅰ)成分/(Ⅱ)成分(重量比)は、10/90~90/10で用いられ、流動性、

重合体10~60重量%、好ましくは20~50重量%、さらに好ましくは20~40重量%からなる組成物は、機械的特性、耐熱老化性、低硬度、低永久伸びおよび透明性の物性バランスが高水準にある熱可塑性エラストマーである。

この場合、ポリオレフィン系重合体が60重量%以下では、永久伸びに優れかつ低硬度であり熱可塑性エラストマー性能に優れ、一方10重量%以上であると機械的特性および耐熱老化性に優れる。

熱可塑性エラストマー組成物を得るにあたり、公知の架橋法によって(変性)水添ジエン系共重合体成分を架橋することが好ましい。ここで使用される架橋方法としては、通常のゴムに使用される過酸化物架橋、樹脂架橋、イオウ架橋などが使用される。

具体的な架橋剤については、例えば「架橋剤ハンドブック(山下晋三、金子東助著、大成社刊)」記載の架橋剤、架橋助剤、架橋促進剤などが使用される。好ましい架橋方法は、過酸化物架橋、樹

脂架橋であり、さらに好ましくは過酸化物架橋である。

また、軟質化剤として、オイル、可塑剤を本発明の熱可塑性エラストマー組成物100重量部に対して1~200重量部配合することができる。

オイルとしては、アロマチック系、ナフテン系、パラフィン系のものが使用できる。

また、可塑剤としては、フタレート系、アジベート系、セバケート系、ホスフェート系、ポリエーテル系、ポリエステル系が使用できる。

本発明の(変性)水添ジエン系共重合体(I)と非極性樹脂(II)との組合せからなる組成物は、必要に応じて2種以上の非極性樹脂、さらには従来より用いられているエチレン-プロピル(ポリエン)ゴム、水添スチレン-ブタジエンスチレン-トリブロック共重合体、水添アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ブチルゴムなどの高分子量体、無機フィller、カーボンブラックなどの補強剤、鉱油、低分子量ポリマーなどの軟化剤、そのほか老

化防止剤、光安定剤、スリップ剤などの一般的な配合剤を加えることができる。

また、これらの組成物を製造する方法としては特に制限されるものではなく、従来知られている方法を採用することができる。例えば、ポリプロピレン樹脂との組成物を例にとれば、本発明の(変性)水添ジエン系共重合体(I)とポリプロピレン樹脂(II)とを押し出し機、ニーダーブレンダー、バンバリーミキサー、ロールなどの混練り機を用いる方法、ポリプロピレン製造時に本発明の(変性)水添ジエン系共重合体(I)を添加して本発明の組成物を製造する方法や、両者を組み合わせる方法などが挙げられる。

次に、本発明で使用する極性樹脂(III)としては、熱可塑性プラスチックとして、ABS樹脂、アクリル樹脂、ポリアクリルアミド、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸メチル、ポリアクリル酸エチルなどのポリアクリル酸アルキルエステル、ポリアクリロニトリル、アクリロニトリル-スチレン共重合体、ポリメタクリルアミド、ポリメタク

リル酸、ポリメタクリル酸メチル、ポリメタクリル酸エチルなどのポリメタクリル酸アルキルエステル、ポリメタクリロニトリル、アセタール樹脂、ポリオキシメチレン、イオノマー、塩素化ポリエチレン、クマロン・インデン樹脂、再生セルローズ、石油樹脂、セルローズ誘導体、アルカリセルローズ、セルローズエステル、セルローズアセテート、セルローズアセテートブチレート、セルローズザンテート、セルローズニトレート、セルローズエーテル、カルボキシメチルセルローズ、セルローズエーテルエステル、フッ素樹脂、FEP、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリフッ化ビニル、ナイロン11、ナイロン12、ナイロン6、ナイロン6,10、ナイロン6,12、ナイロン6,6、ナイロン4,6などの脂肪族ポリアミド、ポリフェニレンイソフタルアミド、ポリフェニレンテレフタルアミド、メタキシリレンジアミンなどの芳香族ポリアミド、ポリイミド、ポリフェニレンスルフィド、ポリエーテルエーテ

ルケトン、ポリアミドイミド、ポリアリレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリ塩化ビニリデン、ポリ塩化ビニル、塩素化ポリエチレン、クロロスルホン化ポリエチレン、ポリカーボネート、CR-39、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリスルホンアミド、ポリビニルアルコール、ポリビニルエステル、ポリケイ皮酸ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルエーテル、ポリイソブチルビニルエーテル、ポリメチルビニルエーテル、ポリフェニレンオキシド、ポリブチレンテレフタレートなどを、また熱硬化性プラスチックとして、アミノ樹脂、アニリン樹脂、尿素樹脂、ポリスルホンアミド、メラミン樹脂、アリル樹脂、フタル酸ジアリル樹脂、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂、ビニルエステル樹脂、フェノール樹脂、ノボラック樹脂、レゾルシノール樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、低収縮不飽和ポリエステル、フラン樹脂などが挙げられる。このうち、好ましい極性樹脂(III)は、ポリアミド、ポリアセタール、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチ

レンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリフェニレンオキッド、エポキシ樹脂、フェノール樹脂である。

本発明の(変性)水添ジエン系共重合体(I)と極性樹脂(Ⅲ)のブレンド比率は、1~99重量%/99~1重量%であるが、(I)成分を添加することによる(Ⅲ)成分の改質効果を十分に発揮するには、(I)成分のブレンド比率は、好ましくは3~60重量%、さらに好ましくは5~50重量%である。(I)成分のブレンド比率が低いと十分な改質効果が得られ難いし、(I)成分のブレンド比率が高すぎると(Ⅲ)成分本来の性能を損ない易い。

ここで、まず(変性)水添ジエン系共重合体(I)と熱可塑性の極性樹脂(Ⅲ)との組成物について、以下説明する。すなわち、本発明の(変性)水添ジエン系共重合体(I)は、熱可塑性の極性樹脂(Ⅲ)の機械的強度、耐衝撃性の改良に優れ、かつ成形品の外観に優れた組成物を与える。

本発明のこの組成物は、従来用いられてきたス

チレンーブタジエンランダム共重合体、スチレンーブタジエンブロック共重合体、ポリブタジエンなどに較べ、高い改質性を示すものである。

例えば、本発明の(変性)水添ジエン系共重合体(I)を、熱可塑性ポリエステルにブレンドした場合、剥離性改良に効果があり、ポリアミドにブレンドした場合には耐熱性の低下が少なく、ポリフェニレンスルフィドにブレンドした場合には加工性のよい組成物を得ることができる。

(変性)水添ジエン系共重合体と熱可塑性の極性樹脂(Ⅲ)との組成物を製造するに際しては、変性水添ジエン系共重合体は該極性樹脂(Ⅲ)と優れた相溶性を有するが、水添ジエン系共重合体を用いる場合には、相溶化させるか、あるいは相溶化剤を用いた方が、耐衝撃性および成形品の表面外観の面からより好ましい。

この相溶化方法としては、水添ジエン系共重合体と極性樹脂(Ⅲ)との混練り時に、酸無水物基、カルボキシル基、ヒドロキシル基、アミノ基、エポキシ基、オキサゾリン基およびイミド基の群か

ら選ばれた少なくとも1種の官能基を有する不飽和化合物、および必要に応じて過酸化物を添加する方法、またはあらかじめ水添ジエン系共重合体に前記官能基を有する不飽和化合物および過酸化物を添加し、加熱処理してグラフトしたのち、

(Ⅲ)成分とブレンドする方法、さらには前記官能基を有する他の重合体を相溶化剤として用いる方法などがある。

この官能基を有する重合体としては、前記官能基を有する不飽和化合物と共重合可能な他のビニル単量体とのランダム、ブロックおよびグラフト共重合体がある。

この具体的な共重合体の例としては、スチレンーグリシジルメタクリレート共重合体、スチレンー無水マレイン酸共重合体、スチレンーメタクリル酸共重合体、スチレンーアクリロニトリルーメタクリル酸共重合体などのスチレンと前記官能基含有不飽和化合物および必要に応じてこれらと共重合可能な他のビニル単量体の1種以上との共重合体である。また、その他の官能基含有共重合体

の例としては、エチレンーグリシジルメタクリレート共重合体、エチレンーグリシジルメタクリレートー酢酸ビニル共重合体などのエチレンと前記官能基含有不飽和化合物および必要に応じてこれらと共重合可能な他のビニル単量体の1種以上との共重合体であり、さらにこれらのエチレン共重合体に他の重合体がグラフト反応したものも含まれる。このグラフト反応した他の重合体としては、例えばポリ(メタ)アクリル酸アルキルエステル、ポリスチレン、スチレンーアクリロニトリル共重合体、スチレンー(メタ)アクリル酸アルキルエステル共重合体などのラジカル重合可能なビニル単量体を用いて重合された重合体があり、さらにこれらに前記官能基含有不飽和化合物を共重合したものも含まれる。

さらに、相溶化剤としての共重合体としては、ブタジエンと前記官能基含有不飽和化合物および必要に応じてこれらと共重合可能な他のビニル単量体との共重合体ならびにその水素添加物、さらに前記したようなグラフト物がある。

変性水添ジエン系共重合体と熱可塑性の極性樹脂(Ⅲ)との組成物の製造においても、前記相溶化方法の官能基を有する不飽和化合物、および必要に応じて過酸化物を混練り時に添加する方法、相溶化剤を用いる方法を採用することで、さらに相溶性、物性が改良される。

相溶化剤の使用量は、樹脂および水添ジエン系共重合体100重量部に対し、0.01~400重量部、さらに好ましくは0.1~100重量部であり、0.01重量部より少ないと相溶化効果が充分得られず、一方400重量部より多いと物性の低下を招く。

本発明の(変性)水添ジエン系共重合体(Ⅰ)と熱可塑性極性樹脂(Ⅲ)との組成物に、前記相溶化剤を添加するほかに、他のゴム質重合体を併用することもできる。このゴム質重合体としては、ポリブタジエン、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体および/またはその水添物、エチレン- α -オレフィン共重合体、エチレン- α -オレフィン-ポリエン共重合体、ポリアクリル酸エステル

ル、スチレン-ブタジエンブロック共重合体、水素化スチレン-ブタジエンブロック共重合体、スチレングラフトエチレン-プロピレンエラストマー、エチレン系アイオノマーなどがあり、これらは1種または2種以上で使用される。

なお、スチレン-ブタジエンブロック共重合体には、ABA型、ABAターバー型、ラジアルテレブロック型などが含まれる。

本発明の(変性)水添ジエン系共重合体(Ⅰ)と熱可塑性極性樹脂(Ⅲ)との組成物は、各種押し出し機、バンバリーミキサー、ニーダー、ローラーなどで、好ましくは200~350℃の温度範囲で各成分を混練りすることによって得ることができる。

混練りするにあたり、各成分を一括混練りしてもよく、また任意の成分を混練りしたのち、残りの成分を添加し混練りする多段分割混練り法をとることもできる。

好ましい混練り方法は、連続ニーダーと押し出し機を併用して行う方法、あるいは押し出し機で

行う方法であり、押し出し機としては二軸同方向回転押し出し機が特に好ましい。

本発明の(変性)水添ジエン系共重合体(Ⅰ)と熱可塑性極性樹脂(Ⅲ)とからなる熱可塑性樹脂組成物の使用に際して、ガラス繊維、炭素繊維、金属繊維、ガラスビーズ、アスベスト、マイカ、炭酸カルシウム、チタン酸カリウムウイスカー、タルク、アラミド繊維、硫酸バリウム、ガラスフレーク、フッ素樹脂などの公知の充填剤を、単独または併用して用いることができる。

これらの充填剤のうち、ガラス繊維、炭素繊維の形状としては、6~60 μ mの繊維径と30 μ m以上の繊維長を有するものが好ましい。

これらの充填剤は、充填剤の添加効果を得るためには熱可塑性樹脂組成物100重量部に対して5~150重量部含有していることが好ましい。

また、公知の難燃剤、酸化防止剤、可塑剤、着色剤、滑剤などの添加物を添加して用いることもできる。さらに、要求される性能に応じて他の公知の重合体を適宜ブレンドすることができる。

本発明の(Ⅰ)成分と(Ⅲ)成分とからなる熱可塑性樹脂組成物は、射出成形、シート押し出し、真空成形、異形成形、発泡成形などによって各種成形品として用いることができる。

前記成形法によって得られる各種成形品は、その優れた性質を利用して、自動車の外装、内装部材および電気、電子関連の各種部品、ハウジングなどに使用することができる。

次に、本発明の(変性)水添ジエン系共重合体(Ⅰ)と熱硬化性の極性樹脂(Ⅲ)との組成物について、以下説明する。すなわち、本発明の(変性)水添ジエン系共重合体(Ⅰ)は、熱硬化性極性樹脂(Ⅲ)の強度、耐衝撃性に優れ、かつ耐熱性、電気絶縁性に優れた組成物を与えることができる。この組成物は、従来用いられてきたアクリロニトリル-ブタジエンゴム、カルボキシル基含有アクリロニトリル-ブタジエンゴムなどに較べ、高い改質性を示すものである。

この(変性)水添ジエン系共重合体(Ⅰ)と熱硬化性極性樹脂(Ⅲ)との組成物を製造するに際

しては、前記変性水添ジエン系重合体を用いると、相溶性に優れ、その結果一段と優れた本発明の目的とする効果が得られるので、(I)成分としては変性水添ジエン系共重合体が好ましい。変性水添ジエン系共重合体の付加反応(グラフト反応)成分である官能基含有不飽和化合物としては、付加反応操作の行い易さから、酸無水物基またはカルボキシル基を含有する不飽和化合物が好ましく、なかでも酸無水物基を含有する不飽和化合物が特に好ましい。すなわち、酸無水物基を含有する不飽和化合物は、エポキシ樹脂用途を中心に熱硬化性樹脂の硬化剤として広く用いられており、未反応単量体として残っても、熱硬化性樹脂へ悪影響を与えないからである。

(変性)水添ジエン系共重合体(I)と熱硬化性極性樹脂(III)との混合方法についてもなんら制限はなく、(I)/(III)成分の混合比に応じてバンバリーミキサーなどの密閉型混合機、ロール、押し出し機などを用いることができる。

また、本発明の(変性)水添ジエン系共重合体

(I)および熱硬化性極性樹脂(III)の混合組成物は、必要に応じて老化防止剤、安定剤、可塑剤、軟化剤、無機および有機の各種充填剤、補強剤、架橋剤などを配合し用いることができる。

このようにして、本発明により得られる(変性)水添ジエン系共重合体(I)および熱硬化性極性樹脂(III)を主成分とする組成物は、電子部品用を中心に、被覆材、注型剤、成型材、接着剤、塗料などに広く用いられる。

以上、(変性)水添ジエン系共重合体(I)と樹脂との組成物については、(I)成分と非極性樹脂(II)との組成物、(I)成分と極性樹脂(III)との組成物について説明してきたが、本発明においては(I)成分と(II)成分と(III)成分とからなる組成物も含まれる。

(実施例)

以下、実施例を挙げ、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明の主旨を越えない限り、本発明は、かかる実施例により限定されるものではない。

なお、実施例中において、部および%は、特に

断らない限り重量基準である。また、実施例中の各種測定は、下記の方法に拠った。

結合スチレン含量は、 679 cm^{-1} のフェニル基の吸収を基に赤外分析により測定した。

ビニル結合含量は、赤外分析を用い、ハンブトン法により算出した。

水添率は、四塩化エチレンを溶媒に 100 MHz 、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルから算出した。

分子量は、トリクロロベンゼンを溶媒にして 135°C におけるゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)を用いて、ポリスチレン換算で求めた。

メルトフローレートは、JIS K7210に従い、 230°C 、荷重 12.5 kg または荷重 2.16 kg で測定した。

ペレットのブロッキングテストは、 $55\text{ mm}\phi$ 、一軸押し出し機とホットカッターを用いて、丸ペレットを作製し、 40°C の恒温槽内で荷重 30 g/cm 、24時間後のペレットのかたまりから、次のようにランク分けした。

●：ほとんど固まらず、容易にバラバラになる。
○：やや固まるが、比較的簡単にほぐすことができる。

×：固まり、ほぐすのが困難である。

アイゾット衝撃強度は、ノッチ付きの射出成形品をJIS K7110に従って測定した。

熱老化後のアイゾット衝撃強度は、 150°C に設定されたギアオープン中に120時間または70時間入れ、室温まで冷却したのち、前記に準じて耐衝撃性の評価を行った。

曲げ弾性率は、JIS K7203に従って測定した。

表面光沢は、JIS K7105に従って測定した。

塗膜剥離強度は、射出成形によって得られた厚さ 2 mm のシートを、エタノールで脱脂したのち、トリクロロエタン蒸気で表面処理し、このシートにまずプライマー(日本ビーケミカル製、RB291H)を塗布し、次にポリウレタン系塗料(日本ビーケミカル製、R263)を乾燥膜厚

で約50マイクロ塗布し、塗布硬化後、塗膜を引張速度30mm/分で180°剥離し、剥離強度を測定した。

官能基含有不飽和化合物(変性単量体)の付加量は、 ν_{max} 。(カルボキシル基の伸縮振動)について、赤外吸収スペクトルによる検量線法により測定した。

成形外観は、下記の基準に従って、目視評価した。

○; 外観が良好である。

×; パール光沢を有し、フローマークを有し、表面が荒れているなど、外観不良現象がみられる。

機械的特性のうち、引張強度(T_s)は、JIS 3号ダンベルを用い、引張速度500mm/分で破断強度($\text{kg} \cdot \text{f} / \text{cm}^2$)を測定した。

また、引張伸び(T_e)は、前記引張強度(T_s)の測定条件で、破断までの伸び(%)を測定した。

耐熱老化性は、JIS 3号ダンベルを110℃のギアオープン中で168時間放置したのちの

ウム1.5gと2.6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール1.5gを加え、さらにビス(シクロペンジエニル)チタニウムジクロライド0.5g、ジエチルアルミニウムクロライド2gを加え、水素圧10kg/cm²で1時間水素添加した。

反応液を常温、常圧に戻してオートクレーブより抜き出し、水中に攪拌投入したのち、溶媒を水蒸気蒸留除去することによって、水添ポリマーを得た。得られた水添ポリマーの水素添加率は98%、数平均分子量は295,000、230℃、12.5kgの荷重で測定したメルトフローレートは2.0g/10分であった。

また、水添前のポリマーのブタジエン部分のビニル結合含量は、81%であった。

実施例2(水添ジエン系共重合体Q-2の製造)

内容積10ℓのオートクレーブに、脱気・脱水したシクロヘキサン5,000g、1,3-ブタジエン900g、スチレン60gを仕込み、テトラヒドロフラン200g、*n*-ブチルリチウム0.3gを加えて、10℃からの断熱重合を行っ

た。引張強度(T_s)、引張伸び(T_e)を測定した。

硬度は、JIS硬度を測定した。

永久伸びは、JIS 3号ダンベルを100%伸長し、10分間保持したのち、サンプルを取り出し、10分後の長さを測定し、永久伸びを算出した。永久伸びの大きいものは、熱可塑性得られるとしての性能が劣ることを示す。

透明性は、成形品(JIS 3号ダンベル)の透明性を下記評価基準で目視評価した。

○; 透明性がよい。

△; 半透明

×; 不透明

実施例1(水添ジエン系共重合体Q-1の製造)

内容積10ℓのオートクレーブに、脱気・脱水したシクロヘキサン5,000g、1,3-ブタジエン950gを仕込み、テトラヒドロフラン200g、*n*-ブチルリチウム0.3gを加えて、10℃からの断熱重合を行った。45分後に、スチレン50gを加え、さらに重合を行った。

次いで、反応液を70℃にし、*n*-ブチルリチ

ウム1.5gと2.6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール1.5gを加え、さらにビス(シクロペンジエニル)チタニウムジクロライド0.5g、ジエチルアルミニウムクロライド2gを加え、水素圧10kg/cm²で1時間水素添加した。

得られた水添ポリマーの水素添加率は97%、数平均分子量は310,000、230℃、12.5kgの荷重で測定したメルトフローレートは2.3g/10分であった。

また、水添前のポリマーのブタジエン部分のビニル結合含量は、80%であった。

実施例3(水添ジエン系共重合体Q-3の製造)

内容積10ℓのオートクレーブに、脱気・脱水したシクロヘキサン5,000g、スチレン150gを仕込み、テトラヒドロフラン200g、*n*-ブチルリチウム0.3gを加えて、50℃からの断熱重合を30分行った。反応液を10℃としたのち、1,3-ブタジエン600gを加え、重合を行い、さらにスチレン90g、1,3-ブタジエン90gを加え、重合を行った。

次いで、実施例1と同様にして水素化反応を行った。

得られた水添ポリマーの水素添加率は98%、
数平均分子量は289,000、230℃、
12.5kgの荷重で測定したメルトフローレート
は1.3g/10分であった。

また、水添前のポリマーのブタジエン部分のビ
ニル結合含量は、77%であった。

実施例4（水添ジエン系共重合体Q-4の製造）
内容積10ℓのオートクレーブに、脱気・脱水
したシクロヘキサン5,000g、スチレン40
gを仕込み、テトラヒドロフラン200g、n-
ブチルリチウム0.3gを加えて、50℃からの断熱重合を30分行った。反応液を10℃とした
のち、1,3-ブタジエン600g、スチレン
170gを加え重合を行い、さらにスチレン95
g、1,3-ブタジエン95gを加え、重合を行
った。次いで、実施例1と同様にして水素化反応
を行った。

得られた水添ポリマーの水素添加率は99%、
数平均分子量は292,000、230℃、
12.5kgの荷重で測定したメルトフローレート

内容積10ℓのオートクレーブに、脱気・脱水
したシクロヘキサン5,000g、スチレン
125gを仕込み、テトラヒドロフラン200g、
n-ブチルリチウム0.8gを加えて、50℃か
らの断熱重合を30分行った。反応液を10℃と
したのち、1,3-ブタジエン700gとスチレ
ン50gを加え重合を行い、さらにスチレン
125gを加え重合を行った。次いで、実施例1
と同様にして水素化反応を行った。

得られた水添ポリマーの水素添加率は97%、
数平均分子量は110,000、230℃、
12.5kgの荷重で測定したメルトフローレート
は1.1g/10分であった。

また、水添前のポリマーのブタジエン部分のビ
ニル結合含量は、77%であった。

実施例7（水添ジエン系共重合体Q-7の製造）
内容積10ℓのオートクレーブに、脱気・脱水
したシクロヘキサン5,000g、スチレン
150gを仕込み、テトラヒドロフラン200g、
n-ブチルリチウム0.8gを加えて、50℃か

は1.2g/10分であった。

また、水添前のポリマーのブタジエン部分のビ
ニル結合含量は、78%であった。

実施例5（水添ジエン系共重合体Q-5の製造）
内容積10ℓのオートクレーブに、脱気・脱水
したシクロヘキサン5,000g、スチレン
100gを仕込み、テトラヒドロフラン150g、
n-ブチルリチウム0.8gを加えて、50℃か
らの断熱重合を30分行った。反応液を10℃と
したのち、1,3-ブタジエン700gを加え重
合を行い、さらにスチレン100gを加え重合を
行った。次いで、実施例1と同様にして水素化反
応を行った。

得られた水添ポリマーの水素添加率は98%、
数平均分子量は115,000、230℃、
12.5kgの荷重で測定したメルトフローレート
は0.7g/10分であった。

また、水添前のポリマーのブタジエン部分のビ
ニル結合含量は、65%であった。

実施例6（水添ジエン系共重合体Q-6の製造）

らの断熱重合を30分行った。反応液を10℃と
したのち、1,3-ブタジエン700gを加えて
重合を行い、さらにスチレン150gを加えて重
合を行った。次いで、実施例1と同様にして水素
化反応を行った。

得られた水添ポリマーの水素添加率は99%、
数平均分子量は110,000、230℃、
12.5kgの荷重で測定したメルトフローレート
は2.5g/10分であった。

また、水添前のポリマーのブタジエン部分のビ
ニル結合含量は、85%であった。

比較例1（水添ジエン系共重合体Q-8の製造）
内容積10ℓのオートクレーブに、脱気・脱水
したシクロヘキサン5,000g、スチレン
300g、1,3-ブタジエン700gを仕込み、
テトラヒドロフラン19.0g、n-ブチルリチ
ウム0.3gを加えて、30℃からの断熱重合を
行った。次いで、実施例1と同様にして水素化反
応を行った。

得られた水添ポリマーの水素添加率は97%、

数平均分子量は155,000、230℃、
12.5kgの荷重で測定したメルトフローレート
は0.05g/10分であった。

また、水添前のポリマーのブタジエン部分のビ
ニル結合含量は、47%であった。

比較例2（水添ジエン系共重合体Q-9の製造）

内容積10ℓのオートクレーブに、脱気・脱水
したシクロヘキサン5,000g、スチレン
150gを仕込み、テトラヒドロフラン16.9
g、*n*-ブチルリチウム0.3gを加えて、50
℃からの断熱重合を行った。30分後、1.3-
ブタジエン700gを加え重合を行ったのち、さ
らにスチレン150gを加え30分間重合を行っ
た。次いで、実施例1と同様にして水素化反応を
行った。

得られた水添ポリマーの水素添加率は98%、
数平均分子量は140,000、230℃、
12.5kgの荷重で測定したメルトフローレート
は0.08g/10分であった。

また、水添前のポリマーのブタジエン部分のビ

ニル結合含量は、42%であった。

比較例3（水添ジエン系共重合体Q-10の製
造）

n-ブチルリチウムを0.05g、テトラヒド
ロフランを16.9gに減量した以外は、実施例
1と同様に重合、水添を行い、水素化ランダム共
重合体を得た。

得られた水添ポリマーの水素添加率は95%、
数平均分子量は635,000、230℃、
12.5kgの荷重で測定したメルトフローレート
は0.03g/10分であった。

また、水添前のポリマーのブタジエン部分のビ
ニル結合含量は、41%であった。

比較例4（水添ジエン系共重合体Q-11の製
造）

内容積10ℓのオートクレーブに、脱気・脱水
したシクロヘキサン5,000g、スチレン
150gを仕込み、テトラヒドロフラン17g、
n-ブチルリチウム0.8gを加えて、50℃か
らの断熱重合を30行なったのち、1.3-ブタジ

エン700gを加え重合を行い、さらにスチレン
150gを加え重合を行った。次いで、実施例1
と同様にして水素化反応を行った。

得られた水添ポリマーの水素添加率は99%、
数平均分子量は100,000、230℃、
12.5kgの荷重で測定したメルトフローレート
は0.38g/10分であった。

また、水添前のポリマーのブタジエン部分のビ
ニル結合含量は、40%であった。

第1表に、実施例1～7、比較例1～4の水添
ポリマーの各物性を示す。第1表から明らかなよ
うに本発明の水素化ジエン系共重合体は、単味で
ペレット化可能という優れた加工性を有する。

（以下余白）

第1表の1

	実 施 例			
	1	2	3	4
水添ジエン系 共重合体No.	Q-1	Q-2	Q-3	Q-4
①全結合スチレン含量 (%)	5	10	25.8	30.5
②ブロック(A)、 (C)の結合スチレン 含量 (%)	5	4.5	24	13.5
③ブロック(B)中の ブタジエン部分のビニ ル結合含量 (%)	81	80	77	78
共重合体特性				
①水添率 (%)	98	97	98	99
②分子量 ($\times 10^{-4}$)	29.5	31	28.9	29.2
③メルトフローレート (230℃、12.5kg)	2.0	2.3	1.3	1.2
④ペレット化の容易性	○	○	○	○
⑤ペレットのブロッキ ング性	○	○	●	●

第1表の2

	実 施 例		
	5	6	7
水添ジェン系 共重合体No	Q-5	Q-6	Q-7
ミクロ構造			
①全結合スチレン含量 (重量%)	22.2	30	30
②ブロック(A)、 (C)の結合スチレン 含量 (重量%)	20	25	30
③ブロック(B)中の ブタジエン部分のビニ ル結合含量 (%)	65	77	85
共重合体特性			
①水添率 (%)	98	97	99
②分子量 ($\times 10^{-4}$)	11.5	11.0	11.0
③メルトフローレート (230℃、12.5kg)	0.7	1.1	1.1
④ペレット化の容易性	○	○	○
⑤ペレットのブロッキ ング性	◎	◎	◎

第1表の3

	比 較 例			
	1	2	3	4
水添ジェン系 共重合体No	Q-8	Q-9	Q-10	Q-11
ミクロ構造				
①全結合スチレン含量 (%)	30	30	5	30
②ブロック(A)、 (C)の結合スチレン 含量 (%)	-	30	5	30
③ブロック(B)中の ブタジエン部分のビニ ル結合含量 (%)	47	42	41	40
共重合体特性				
①水添率 (%)	97	98	95	99
②分子量 ($\times 10^{-4}$)	15.5	14.0	63.5	10.0
③メルトフローレート (230℃、12.5kg)	0.05	0.08	0.03	0.38
④ペレット化の容易性	△	×	×	○
⑤ペレットのブロッキ ング性	×	◎	○	

実施例8～12、比較例5～9（水添ジェン系共重合体と非極性樹脂との組成物の製造）

実施例1～5で得られた各共重合体25部とポリプロピレン樹脂（PP、三菱油化鋳製、ノーブレンBC-2）75部とを、それぞれ4ℓのパンバリーミキサーで熔融混練りした。

混練り後、ペレタイザーでペレット化し、その後6.5オンス射出成形機（日本製鋼鋳製、6.5オンスインラインスクリュウタイプ）でテストピースを作製した。射出成形条件を下記に示す。

射出圧：一次圧＝500 kg/cm²

二次圧＝400 kg/cm²

射出時間：一次圧＋二次圧で15秒

成形温度：240℃

冷却時間：40℃

比較のため、通常広く用いられるエチレン-プロピレン共重合体（EP、日本合成ゴム鋳製、JSREP07P）、エチレン-1-ブテン共重合体（EB、三井石油化学工業鋳製、タフマーA

4085）、スチレン-ブタジエン-スチレントリブロック共重合体水添物（St-Bu-St、シェル化学鋳製、クレイトンG1650）、および前記比較例1～2で得られた各共重合体を用いて、同様の方法でそれぞれポリプロピレン樹脂と熔融混練りしたものを用いて同様の方法で試験片を作製した。物性測定の結果を第2表に示す。

実施例8～12の組成物は、アイゾット衝撃強度、曲げ弾性、表面光沢および塗膜強度の点から物性バランスのとれた組成物であることが分かる。

これらの本発明の組成物に比べ、比較例5のエチレン-プロピレン共重合体あるいは比較例6のエチレン-1-ブテン共重合体を用いた組成物では、低温でのアイゾット衝撃強度に劣り、曲げ強さが高く軟質化の効果に劣る。

また、比較例7に用いたスチレン-ブタジエン-スチレントリブロック共重合体水添物および比較例1～2で得られた水添ジェン系共重合体を用いた組成物では、低温アイゾット衝撃強度は比較的よいものの、表面光沢が劣り充分でない。

第2表の1

	実施例				
	8	9	10	11	12
配合処方 共重合体 (I)					
種類	Q-1	Q-2	Q-3	Q-4	Q-5
部	25	25	25	25	25
非極性樹脂 (II)					
種類	PP	PP	PP	PP	PP
部	75	75	75	75	75
物性					
メルトフローレー ト (230℃、2.16kg g/10分)	11.5	13.0	15.0	12.0	10.5
アイゾット衝撃強 度 (kg・cm/cm) -20℃	13.6	12.0	13.2	14.5	12.3
-40℃	11.2	10.1	11.1	12.6	10.1
曲げ弾性率 (kg・ f/cm)	2,370	2,500	2,800	2,400	2,600
表面光沢 (入射角 =60°、%)	64	45	47	50	52
塗膜剥離強度 (g/cm)	1.5	1.4	1.4	1.7	1.6

第2表の2

	比較例				
	5	6	7	8	9
配合処方 共重合体 (I)					
種類	EP	EB	St-Bu- St	Q-8	Q-9
部	25	25	25	25	25
非極性樹脂 (II)					
種類	PP	PP	PP	PP	PP
部	75	75	75	75	75
物性					
メルトフローレー ト (230℃、2.16kg g/10分)	7.5	10.0	5.2	6.3	5.8
アイゾット衝撃強 度 (kg・cm/cm) -20℃	10.0	8.4	11.0	10.5	10.1
-40℃	8.7	7.8	9.1	8.8	8.5
曲げ弾性率 (kg・ f/cm)	5,200	6,300	6,400	5,050	6,140
表面光沢 (入射角 =60°、%)	35	44	25	23	22
塗膜剥離強度 (g/cm)	0.9	1.1	1.2	1.1	1.0

実施例13～17 (変性水添ジエン系共重合体の製造)

実施例1～4で得られた水添ジエン系共重合体Q-1～Q-4を用いて、以下の手順に従ってグラフト重合を行わせることにより、変性水添ジエン系共重合体を得た。すなわち、前記水添ジエン系共重合体Q-1の100部を、190℃に調整した密閉型小型混練り機 (HAAKE BUCHLER 社製、HAAKE RHEOCORDSYSTEM 40 RHEOMIX MIXER 600) に投入し、2分後に無水マレイン酸2.5部を添加し混合したのち、有機過酸化化物 (2,5-ジメチル-2,5-ジ (t-ブチルパーオキシ) ヘキサン、日本油脂製、パーヘキサ25B) を0.15部加え、さらに5分間混練り続けることにより、第3表に示す無水マレイン酸のグラフトされた変性水添ジエン系共重合体Q-12を得た。Q-13～Q-16も同様にして製造した。

Q-12～16の特性を第3表に示す。

Q-12～16は、本発明の目的とする変性水添ジエン系共重合体である。

第3表

	実施例				
	13	14	15	16	17
グラフト物No	Q-12	Q-13	Q-14	Q-15	Q-16
配合処方 (部)					
水添ジエン系ブロッ キング共重合体No	Q-1	Q-1	Q-2	Q-3	Q-4
無水マレイン酸	2.5	6.0	-	-	2.5
グリシジルメタクリ レート	-	-	2.5	-	-
ジエチルアミノエチ ルメタクリレート	-	-	-	4.0	-
パーヘキサ25B	0.15	0.30	0.15	0.15	0.15
グラフト物の分析 (付 加量、部)					
無水マレイン酸	0.70	2.0	-	-	0.62
グリシジルメタクリ レート	-	-	0.39	-	-
ジエチルアミノエチ ルメタクリレート	-	-	-	1.2	-
変性水添ジエン系共重合 体水添率 (%)	99 以上	99 以上	99 以上	99 以上	99 以上
分子量 ($\times 10^{-4}$)	30	30	32	29	30
ベレット化の容易性	○	○	○	○	○
ベレット化のプロッ キング性	○	○	○	●	●

実施例18～22、比較例10～13（変性水添ジエン系共重合体と熱硬化性極性樹脂との組成物の製造）

前記実施例13～17により得られた変性水添ジエン系共重合体Q-12～Q-16を用い、次の手順に従って熱硬化性樹脂組成物（エポキシ樹脂組成物）を得た（実施例18～22）。

配合処方 (部)

変性水添ジエン系共重合体 10

クレゾールノボラック型エポキシ樹脂（エポキシ当量220）； 100

フェノール樹脂（ノボラックタイプ）； 50

前記配合処方のもを、密閉型ミキサーを用いて約80℃で混練りし、160℃でプレス成形を行い、得られた成形板をフライスで加工することにより、物性評価用サンプルを作製した。

これに対し、比較例10は変性水添ジエン系共重合体Q-12の代わりに実施例1における未水添のジエン系共重合体を、比較例11は同様に液状カルボキシNBR（BFグッドリッチ社調製、

Hycar CTBN）を、比較例12は同様にアクリロニトリル-ブタジエンゴム（日本合成ゴム調製、JSR N220S、結合アクリロニトリル含量=41%、ムーニー粘度56）を、比較例13は変性水添ジエン系共重合体Q-12を用いない以外は、それぞれ実施例18と同様にしてエポキシ樹脂組成物を作製し、評価した。評価結果を第4表に示す。

第4表の実施例18～22、比較例10～13の比較から明らかなように、本発明によるエポキシ樹脂組成物は、良好な機械的強度を有し、耐熱性、柔軟性、成型性に優れていることが分かる。

（以下余白）

第4表の1

実施例No	18	19	20	21	22
配合処方 配合ポリマーNo 部	Q-12 10	Q-13 10	Q-14 10	Q-15 10	Q-16 10
物性 曲げ弾性率 (kg・f/cm ²)	2.3	2.6	2.1	2.8	2.1
アイゾット衝撃強度 (23℃、kg・cm/cm)	5.6	6.1	5.2	5.5	5.6
熱老化後アイゾット衝撃強度 (23℃、kg・cm/cm)	5.2	6.0	5.1	5.3	5.1
流動特性 (cc/秒、×10 ⁻²)	4.5	4.0	3.5	3.0	3.2

第4表の2

比較例No	10	11	12	13
配合処方 配合ポリマーNo 部	Q-1の 未水添物 10	CTBN 10	JSR N220S 10	-
物性 曲げ弾性率 (kg・f/cm ²)	3.4	4.6	5.1	4.2
アイゾット衝撃強度 (23℃、kg・cm/cm)	3.7	3.2	5.5	3.5
熱老化後アイゾット衝撃強度 (23℃、kg・cm/cm)	3.5	2.9	3.9	3.6
流動特性 (cc/秒、×10 ⁻²)	2.9	3.4	3.0	6.3

* 1) 150℃×120時間

実施例23

実施例18で使用した変性水添ジエン系共重合体Q-12を用い、次の手順でフェノール樹脂組成物を得た。

配合処方 (部)

Q-12 10

フェノール樹脂（ノボラックタイプ）； 100

前記配合処方に従い、電熱ロールにて130℃で5分間混練りしたのち粉碎し、160℃で10分間プレス成形することにより、厚さ4mmの成形板を得た。これをJIS K6911に準じてフライス盤で加工し、試験片を作製した。

評価結果を第5表に示す。

実施例24～27

実施例23で使用した変性水添ジエン系共重合体Q-12の代わりに、前記Q-13～Q-16を用いて、実施例23と同様の方法でフェノール樹脂組成物を得た。評価結果を第5表に示す。

比較例14

実施例1における未水添のブロック共重合体

を用いる以外は、実施例 2 3 と同様にしてフェノール樹脂組成物を得た。評価結果を第 5 表に示す。

比較例 1 5

比較例 1 2 で用いたアクリロニトリル-ブタジエンゴムを用いる以外は、実施例 2 3 と同様にしてフェノール樹脂組成物を得た。

評価結果を第 5 表に示す。

比較例 1 6

変性水添ジエン系共重合体を用いないで、実施例 2 3 と同様にしてフェノール樹脂組成物を作製した。

評価結果を第 5 表に示す。

第 5 表から明らかなように、本発明の変性水添ジエン系共重合体を用いた実施例 2 3 ~ 2 7 は、耐衝撃性および耐熱性に優れていることが分かる。

一方、比較例 1 4 ~ 1 6 は、耐衝撃性、耐熱性が低く充分でない。

第 5 表の 1

実施例No	2 3	2 4	2 5	2 6	2 7
配合処方 配合ポリマーNo 部	Q-12 10	Q-13 10	Q-14 10	Q-15 10	Q-16 10
物性 曲げ弾性率 (kg · f/cm ²)	2.1	2.2	1.8	2.0	1.9
アイゾット衝撃強度 (23℃、kg · cm/cm)	2.6	2.9	2.5	2.7	2.9
熱老化後アイゾット衝撃強度 (23℃、kg · cm/cm)	2.0	2.4	2.2	2.2	2.3

第 5 表の 2

比較例No	1 4	1 5	1 6
配合処方 配合ポリマーNo 部	Q-1の未 水添物 10	CTBN 10	JSR N220S 10
物性 曲げ弾性率 (kg · f/cm ²)	2.7	2.2	2.2
アイゾット衝撃強度 (23℃、kg · cm/cm)	2.4	1.2	1.2
熱老化後アイゾット衝撃強度 (23℃、kg · cm/cm)	0.9	1.0	1.0

* 1) 150℃×70時間

実施例 2 8 ~ 3 2、比較例 1 7 ~ 2 0 (水添ジエン系共重合体と極性樹脂との組成物の製造)。

第 6 表に示した変性水添ジエン系共重合体と極性樹脂とを、二軸押し出し機で熔融混合したのち、ペレット化し、充分乾燥したのち、射出成形機で評価用試験片を作製した。物性測定の結果を第 6 表に示す。

実施例 2 8 ~ 3 2 は、耐衝撃性および成形外観がともに優れている。

一方、比較例 1 7、1 8、2 0 は、耐衝撃性、成形外観がともに劣り、また比較例 1 9 は耐衝撃性が劣る。

(以下余白)

第 6 表の 1

	実施例		比較例	実施例	比較例
	2 8	2 9	1 7	3 0	1 8
配合処方 共重合体 (I) 種類	Q-12	Q-13	Q-8	Q-14	Q-9
部	20	20	20	20	20
極性樹脂 (II) 種類	N-66**	N-66**	N-66**	PBT**	PBT**
重量部	80	80	80	80	80
物性 アイゾット衝撃強度、23℃、kg · cm/cm	80	85	5	NB	5
成型外観	○	○	×	○	×

* 1) 東レ樹脂、ナイロン 6、6、アミラン CM 3006

* 2) ポリプラスチック樹脂、ポリブチレンテレフタレート、ジュラネックス XD499

第6表の2

	実施例	比較例	実施例	比較例
	3 1	1 9	3 2	2 0
配合処方 共重合体 (I)				
種類	Q-15	Q-8	Q-16	Q-10
部	20	20	20	20
極性樹脂 (III)				
種類	PAC **	PAC **	PC **	PC **
部	80	80	80	80
物性 アイゾット衝撃強 度、23℃、kg・cm /cm)	20	5	50	10
成型外観	○	○	○	×

* 3) ポリプラスチック製、ポリアセタール、
ジュラコンM90

* 4) 三菱瓦斯化学製、ポリカーボネート、ユ
ーピロンS-100

実施例33～46、比較例21～22

第7表に示す水添ジエン系共重合体と下記に示
すポリオレフィン重合体を用い、第8表の配合処
方で混合し、二軸押し出し機を用いて混練り押し

を用いず、エチレン- α -オレフィン系共重合ゴ
ムを用いた例であり、永久伸びおよび透明性が劣
る。

これに対し、実施例33～46の本発明の熱可
塑性エラストマー組成物は、機械的特性、耐熱老
化性、低硬度、低永久歪および透明性が高度にバ
ランスしたものであり、その優れた特性から、高
品質の要求される自動車の外装・内装部品および
電気・電子関連の各種部品・ハウジングなどに使
用することができる。

(以下余白)

出しを行い、ペレットを得た。このペレットを充
分乾燥したのち、射出成形機で評価用試験片を成
形し、物性の評価を行った。結果を第8表に示す。

なお、配合に際し、老化防止剤としてチバガイ
ギー社製、イグラノックス (IGRANOX) 1010を
0.2部配合した。

なお、第8表中のオイルは、出光石油化学工業
製、パラフィン系オイルPW-90、ナフテン
系オイルNV-80を用いた。また、架橋剤とし
て、過酸化化物/架橋助剤=日本油脂製のパー
キサ25B/ジビニルベンゼンを用いた。

ポリオレフィン系重合体

重合体A-1 (ポリプロピレン) ; 三菱油化
製、MH8

重合体A-1 (ポリプロピレン) ; 三菱油化
製、BC3

第8表から明らかなように、比較例21は、水
添ジエン系共重合体成分の水添率が本発明の範囲
外で低いものであり、耐熱老化性および透明性に
劣り、また比較例22は、水添ジエン系共重合体

第7表の1

水添ジエン系 共重合体No.	Q-17	Q-18	Q-19	Q-20	Q-21
水添前のブロック 共重合体 ブロックAの結 合スチレン(%)	30	30	30	20	40
ブロックBのブ タジエン部分の ビニル結合(%)	80	70	90	80	80
カップリングの 有無	なし	なし	なし	なし	なし
数平均分子量 ($\times 10^{-4}$) 一般式	12.1 A-B-A	12.1 A-B-A	12.1 A-B-A	12.1 A-B-A	12.1 A-B-A
水添ジエン系共 重合体 ブロックA部分 の水添率(%)	99以上	99以上	99以上	99以上	99以上
スチレン部分の 水添率(%)	1以下	1以下	1以下	1以下	1以下

第7表の2

水添ジェン系 重合体No	Q-22	Q-23	Q-24	Q-25
水添前のブロッ ク重合体 ブロックAの結 合スチレン(%)	30	30	30	30
ブロックBのブ タジエン部分の ビニル結合(%)	80	80	80	80
カップリングの 有無	なし	なし	あり	なし
数平均分子量 ($\times 10^{-4}$)	7.0	18.5	26.0	12.1
一般式	A-B-A	A-B-A	[A-B-A] ₄ Si	A-B-A
水添ジェン系共 重合体 ブタジエン部分 の水添率(%)	99以上	99以上	99以上	51
スチレン部分の 水添率(%)	1以下	1以下	1以下	1以下

第8表の1

	実施例					
	33	34	35	36	37	38
配合処方(部) ポリオレフィン 重合体種類/量	A-1 40	A-1 25	A-2 25	A-1 25	A-1 25	A-1 25
水添ジェン系共 重合体種類/量	Q-17 60	Q-17 75	Q-17 75	Q-17 75	Q-18 75	Q-19 75
オイル種類/量	-	-	-	パラフ イン系 60	同左 60	同左 60
架橋剤/架橋助 剤	-	-	-	-	-	-
評価結果 機械的特性 T _g (kg f/cm ²) E _a (%)	250 600	210 525	210 630	50 345	45 345	50 375
耐熱老化性 T _g (kg f/cm ²) E _a (%)	250 600	210 525	210 630	50 375	45 345	50 375
硬度(JIS A)	96	88	88	50	53	47
永久伸び(%)	12	7	6	4	5	6
透明性	○	○	○	○	○	○

第8表の2

	実施例				
	39	40	41	42	43
配合処方(部) ポリオレフィン 重合体種類/量	A-1 25	A-1 25	A-1 25	A-1 25	A-1 25
水添ジェン系共 重合体種類/量	Q-20 75	Q-21 75	Q-22 75	Q-23 75	Q-24 75
オイル種類/量	パラフ イン系 60	同左 60	同左 60	同左 60	同左 60
架橋剤/架橋助 剤	-	-	-	-	-
評価結果 機械的特性 T _g (kg f/cm ²) E _a (%)	50 375	50 375	42 315	45 375	54 345
耐熱老化性 T _g (kg f/cm ²) E _a (%)	50 375	50 375	42 315	52 375	54 345
硬度(JIS A)	49	51	39	50	50
永久伸び(%)	5	5	4	4	4
透明性	○	○	○	○	○

第8表の3

	実施例			比較例	
	44	45	46	21	22
配合処方(部) ポリオレフィン 重合体種類/量	A-1 25	A-1 25	A-1 25	A-1 25	A-1 25
水添ジェン系共 重合体種類/量	Q-17 75	Q-17 75	Q-17 75	Q-25 75	EPDM* 75
オイル種類/量	パラフ イン系 70	同左 60	同左 60	同左 60	同左 60
架橋剤/架橋助 剤	-	0.1/ 0.5	-	-	-
評価結果 機械的特性 T _g (kg f/cm ²) E _a (%)	45 600	55 465	52 435	35 285	48 330
耐熱老化性 T _g (kg f/cm ²) E _a (%)	45 600	53 455	52 435	5 100	48 330
硬度(JIS A)	37	55	48	40	60
永久伸び(%)	2	2	3	8	9
透明性	○	○	○	△	△

〔発明の効果〕

本発明の（変性）水添ジエン系共重合体は、ベレットのブロッキング現象が発現し難く、単味での使用が容易であり、非極性樹脂ならびに熱可塑性および熱硬化性の極性樹脂の耐衝撃改質材として、加工性、表面外観、電気絶縁性などの利点を兼ね備えた優れた組成物を得ることができ、自動車のバンパー、インパネなどの自動車部品、電気電子部品およびハウジングを中心とした成型材、注型材、被覆材、接着剤、塗料などに広く用いることができる。

特許出願人 日本合成ゴム株式会社
代理人 弁理士 白 井 重 隆

第1頁の続き

⑤Int. Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号
C 08 L 101/00	L S Y	8016-4 J
⑫発 明 者 柴 田 徹		東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社 内
⑫発 明 者 寺 本 俊 夫		東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社 内
⑫発 明 者 馬 渡 政 明		東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社 内